

PHOSPHORUS COMPOUND, FLAME-RETARDANT AND FLAME RETARDANT RESIN COMPOSITION

Publication number: JP2001089489

Publication date: 2001-04-03

Inventor: KAKU HEKITO; YANAI AKIRA

Applicant: SHINICHI KAKO KOFUN YUGENKOSHI

Classification:

- international: C09K21/12; C07F9/6574; C08G79/04; C08K5/49; C08K5/5313; C08L85/02; C08L101/00; C09K21/14; C07F9/00; C08G79/00; C08K5/00; C08L85/00; C08L101/00; C09K21/00; (IPC1-7): C07F9/6574; C08G79/04; C08K5/5313; C08L85/02; C08L101/00; C09K21/12

- european:

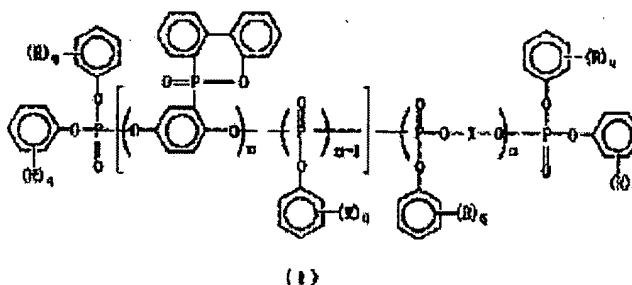
Application number: JP20000129612 20000428

Priority number(s): TW19990115269 19990904

Report a data error here

Abstract of JP2001089489

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a phosphorus compound low in bleeding in the case of compounding to a resin, having excellent flame retardancy and thermal stability. SOLUTION: The compound is expressed by formula (1) (R is H, a 1-9C alkyl or hydroxyl, X is a monocyclic aromatic compound or a polycyclic aromatic compound, m is an integer of 1-20, n is an integer of 0-20, q is 1 or 2).



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-89489

(P2001-89489A)

(43) 公開日 平成13年4月3日 (2001.4.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 7 F 9/6574		C 0 7 F 9/6574	A 4 H 0 2 8
C 0 8 G 79/04		C 0 8 G 79/04	4 H 0 5 0
C 0 8 K 5/5313		C 0 8 K 5/5313	4 J 0 0 2
C 0 8 L 85/02		C 0 8 L 85/02	4 J 0 3 0
101/00		101/00	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-129612 (P2000-129612)

(22) 出願日 平成12年4月28日 (2000.4.28)

(31) 優先権主張番号 0 8 8 1 1 5 2 6 9

(32) 優先日 平成11年9月4日 (1999.9.4)

(33) 優先権主張国 台湾 (TW)

(71) 出願人 500200281

▲晋▼一化工股▲分▼有限公司

台湾台北市大同區南京西路22號12樓

(72) 発明者 郭 碧 涛

台湾桃園縣觀音鄉富源村2鄰80-53號

(72) 発明者 谷内 ▲あきら▼

京都府京都市伏見区醍醐古道町12-6

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外8名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規リン化合物、難燃剤および難燃性樹脂組成物

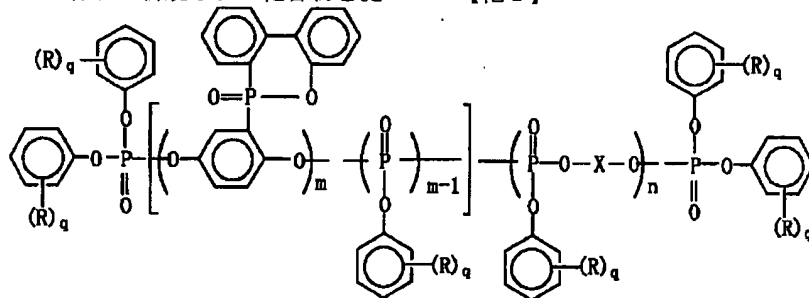
(57) 【要約】

* 供する。

【課題】 樹脂に配合する場合にブリードが少なく、優れた難燃効果と熱安定性を有する新規なリン化合物を提*

【解決手段】 一般式 (1)

【化1】



(1)

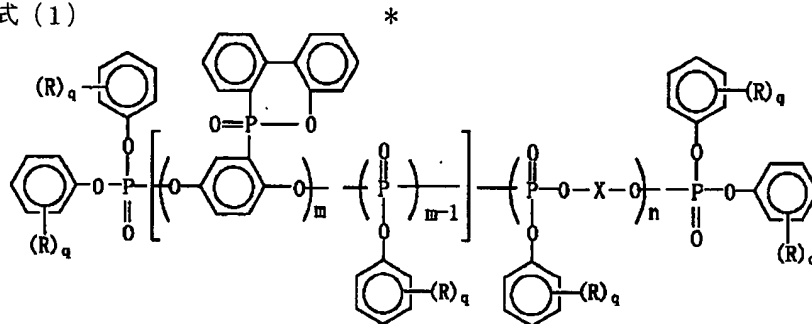
(式中、Rは水素原子、炭素数1～9のアルキル基または水酸基を示し、Xは単核芳香族基または多核芳香族基

を示す。mは1～20の整数、nは0～20の整数、qは1または2である。) で表されるリン化合物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1)

* 【化 1】



(1)

(式中、Rは水素原子、炭素数1～9のアルキル基または水酸基を示し、Xは単核芳香族基または多核芳香族基を示す。mは1～20の整数、nは0～20の整数、qは1または2である。)で表されるリン化合物。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のリン化合物を有効成分とする難燃剤。

【請求項 3】 樹脂と請求項 1 に記載のリン化合物とを含有する難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、広範囲に使用できる難燃剤として有用な新規のリン化合物、該化合物を有効成分とする難燃剤および該化合物を含有する難燃性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ハロゲンを含まない難燃剤として、トリクレジルホスフェート、ジフェニルホスホロクロリデートとビスフェノールAとの反応生成物、レゾルシンとジフェニルホスホロクロリデートとの反応生成物、クレジ

※【0003】しかしながら、これらの難燃剤は、樹脂に配合する場合、ブリードし易い、着色し易い、必要な添加量が多いなどの問題点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、これらの従来技術の欠点を解消し、樹脂に配合する場合にブリードが少なく、優れた難燃効果と熱安定性を有する新規なリン化合物を提供することにある。

【0005】

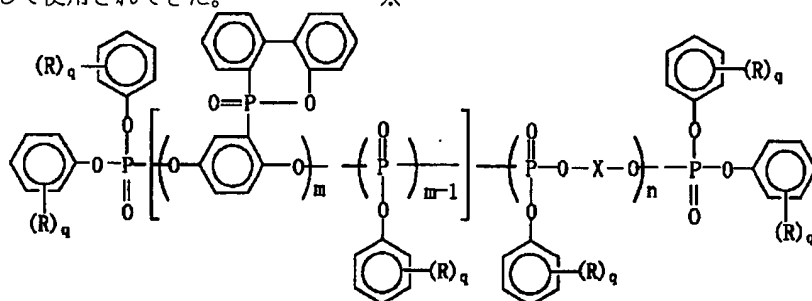
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定のリン化合物が、難燃剤として使用するとブリードが少なく、かつ優れた難燃性と熱安定性を有して広範囲の樹脂に使用できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、下記に示すとおりのリン化合物、難燃剤および難燃性樹脂組成物を提供するものである。

項 1. 一般式 (1)

【0007】

【化 2】



(1)

【0008】(式中、Rは水素原子、炭素数1～9のアルキル基または水酸基を示し、Xは単核芳香族基または多核芳香族基を示す。mは1～20の整数、nは0～20の整数、qは1または2である。)で表されるリン化合物。

項 2. 項 1 に記載のリン化合物を有効成分とする難燃剤。

項 3. 樹脂と項 1 に記載のリン化合物とを含有する難燃性樹脂組成物。

【0009】本発明のリン化合物は、側鎖および主鎖にリン原子を有し、難燃剤として最適の分子量を有する。また、リン含量が大きく、従来の低分子量のリン化合物に比べてブリードが少なく、高い難燃性と熱安定性を有する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明において、一般式(1)中のRは、水素原子、炭素数1~9のアルキル基または水酸基を示す。アルキル基としては、直鎖状または分岐状のいずれでもよく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、i-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基などが挙げられる。好ましいアルキル基としては、メチル基、t-ブチル基などが挙げられる。Xは、フェニレン

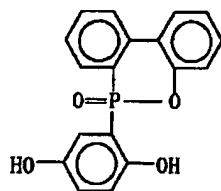
基、ビフェニレン基などの2価の単核芳香族基或多核芳香族基を示す。mは1~20の整数であり、好ましくは1~5の整数である。nは0~20の整数であり、好ましくは0~5の整数である。qは1または2である。

【0011】本発明のリン化合物は、公知の方法を応用して、例えば以下のようにして製造することができる。

(1) 所望の分子量のものを得るのに必要な量の2-(6-オキシド-6-H-ジベンゾ[c,e][1,2]オキサホスホリン-6-イル)-1,4-ベンゼンジオール

【0012】

【化3】



【0013】と1価フェノール類(水酸基を1個含有)および/または2価の単核フェノール類(水酸基を2個含有)もしくは2価の多核フェノール類(水酸基を2個含有)との混合物に、脱ハロゲン化水素剤の存在下または不存在下で、オキシハロゲン化リン(好ましくはオキシ塩化リン)を反応させて脱ハロゲン化水素を行なう方法。

(2) 1価フェノール類、2価の単核フェノール類、2価の多核フェノール類それぞれのホスホクロリデートおよび/またはホスホジクロリデートと、2-(6-オキシド-6-H-ジベンゾ[c,e][1,2]オキサホスホリン-6-イル)-1,4-ベンゼンジオールとを、脱ハロゲン化水素剤の存在下または不存在下で反応させる方法。

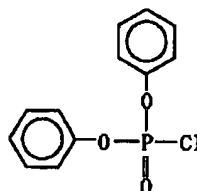
(3) 1価フェノール類、2価の単核フェノール類、2価の多核フェノール類それぞれのホスホクロリデートおよび/またはホスホジクロリデートと、2-(6-オキシド-6-H-ジベンゾ[c,e][1,2]オキサホスホリン-6-イル)-1,4-ベンゼンジオールと、2価の単核または多核フェノール類とを、脱ハロゲン化水素剤の存在下または不存在下で反応させる方法。

【0014】本発明のリン化合物の製造に使用する1価

フェノール類としては、例えば、フェノール、クレゾール、tert-ブチルフェノール、アミルフェノール、オクチルフェノール、キシレノール、ジ-tert-ブチルフェノール、ジオクチルフェノールなどが挙げられる。ホスホクロリデート、ホスホジクロリデートを使用する場合も、同様のフェノール類から誘導されるものを用いることができる。例えば、フェノールから誘導されるジフェニルホスホクロリデート

【0015】

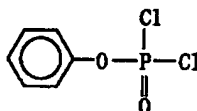
【化4】



【0016】やフェニルホスホジクロリデート

【0017】

【化5】



【0018】などが挙げられる。

【0019】本発明のリン化合物の製造に使用する2価の単核フェノール類としては、例えば、レゾルシン、ハイドロキノンなどが挙げられる。2価の多核フェノール類としては、例えば、ビスフェノールA、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルなどが挙げられる。

【0020】本発明のリン化合物の製造において、脱ハロゲン化水素剤を使用しないで脱ハロゲン化水素を行う場合、触媒として、反応物総量の0.1~5重量%程度の塩化マグネシウム、塩化鉄(FeCl₃)、塩化アルミニウム、塩化チタンなどを使用するのが好ましい。

【0021】なお、反応の形態に応じて、不活性ガス、不活性溶媒などを使用することもできる。

【0022】本発明のリン化合物を脱ハロゲン化水素剤を用いて製造する場合に用いる脱ハロゲン化水素剤としては、トリエチルアミン、トリアリルアミン、ピリジン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリンなどの三級アミンが例示される。

【0023】必要に応じて使用することのできる不活性溶媒としては、例えば、塩化メチレン、クロロホルム、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの塩素系溶媒または芳香族系溶媒などが挙げられる。

【0024】また、脱ハロゲン化水素剤を使用せずに本

発明のリン化合物を製造する場合、ハロゲン化水素を除去するために使用できる不活性ガスとしては、窒素ガス、アルゴンガスなどが挙げられる。

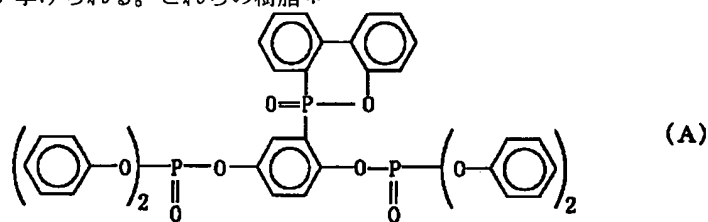
【0025】反応の終期においては、ハロゲン化水素の反応系外への除去を充分に行うために、減圧下で反応を行うのが好ましい。

【0026】反応温度は、脱ハロゲン化水素剤を使用する場合には0~100℃程度が好ましく、0~80℃程度がより好ましい。脱ハロゲン化水素剤を使用しない場合には50~180℃程度が好ましく、70~180℃程度がより好ましい。

【0027】脱ハロゲン化水素剤を使用すると、反応が低温で進行し、着色や副反応が生じにくいので好ましい。

【0028】本発明のリン化合物は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、熱可塑性エラストマーなどの樹脂に配合した場合に、優れた難燃効果を発揮する。

【0029】熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン(HIPS)、スチレン-アクリロニトリル(SAN)樹脂、ABS樹脂(スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体)などのスチレン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどの飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリメタクリレート樹脂、ポリアクリレート樹脂、ブタジエン樹脂、ポリフェニレンエーテル(PPE)樹脂などが挙げられる。これらの樹脂*



【0037】攪拌機、温度計、冷却コンデンサーおよび不活性ガス吹き込み管を備えた反応機に、フェノール18.8g(0.2mol)、オキシ塩化リン15.3g(0.1mol)および塩化マグネシウム0.2gを仕込み、60~120℃で4時間加熱攪拌した。次いで、2-(6-オキシド-6-H-ジベンゾ[c,e][1,2]オキサホスホリン-6-イル)-1,4-ベンゼンジオール(以下、HCA-HQともいう)を16.2g(0.05mol)加え、少量の窒素ガスを通しながら120~180℃で4時間加熱攪拌した。次いで、これを冷却、中和、水洗したものを減圧乾燥して、淡黄色固体の目的化合物Aを36.7g(収率93.3%)得た。

*は、単独重合体、共重合体、または、それらの混合物であつてもよい。

【0030】熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アリル樹脂などが挙げられる。

【0031】上記樹脂に対する本発明のリン化合物の配合量は、特に制限されるものではないが、樹脂100重量部に対して通常1~100重量部程度であり、好ましくは1~60重量部程度である。

【0032】本発明のリン化合物を配合した樹脂組成物に、さらに必要に応じて赤リン、メラミン、メラミンイソシアヌレート、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウムなどの化合物を難燃助剤として配合することによって、難燃効果を高めることができる。

【0033】なお、これらの難燃性樹脂組成物には、必要に応じて、他の難燃剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、離型剤、滑剤、着色剤、可塑剤、充填剤、発泡剤、熱安定剤や、ガラス繊維、カーボン繊維、アラミド繊維などの補強剤などを配合することができる。

【0034】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0035】実施例1

化合物A(一般式(1)において、Rが水素原子、mが1、nが0であるリン化合物)の製造

【0036】

【化6】

融点=148℃(n-ブタノールより再結晶)

元素分析

計算値:P(11.80%)、C(63.94%)、H(3.93%)、O(20.27%)

実測値:P(11.64%)、C(64.09%)、H(3.63%)、O(20.32%)

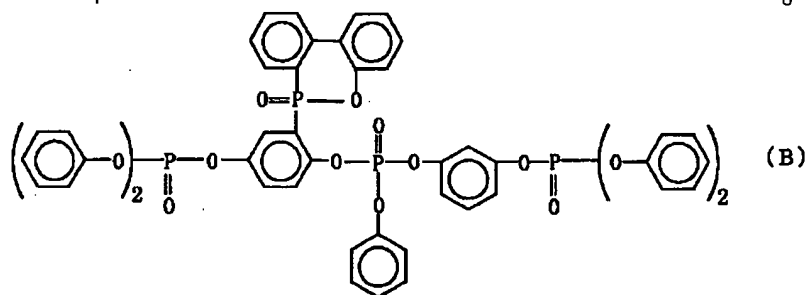
図1にIRチャートを示す。

【0038】実施例2

化合物B(一般式(1)において、Rが水素原子、Xがフェニレン基、mが1、nが1であるリン化合物)の製造

【0039】

【化7】



【0040】実施例1と同様の反応機に、フェノール15.6g (0.17mol)、オキシ塩化リン15.3g (0.1mol)、レゾルシン3.67g (0.033mol) および塩化鉄 (FeCl₃) 0.3gを仕込み、60~120℃で4時間加熱撹拌した。次いで、HCA-HQを10.8g (0.033mol) 加え、少量の窒素ガスを通しながら120~180℃で4時間加熱撹拌した。次いで、これを冷却、中和、水洗したものを減圧乾燥して、高粘度淡黄色液体の目的化合物Bを31.5g (収率91.2%) 得た。

元素分析

* 計算値: P (11.97%)、C (62.53%)、H (3.85%)、O (21.58%)

実測値: P (11.85%)、C (62.83%)、H (3.71%)、O (21.66%)

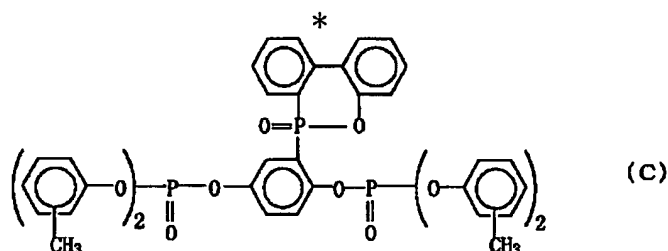
図2にIRチャートを示す。

【0041】実施例3

化合物C (一般式 (1) において、Rがメチル基、mが1、nが0、qが1であるリン化合物) の製造

【0042】

【化8】



【0043】実施例1と同様の反応機に、クレゾール21.6g (0.2mol)、オキシ塩化リン15.3g (0.1mol)、HCA-HQを16.2g (0.05mol) およびトルエン20gを仕込み、10℃に冷却した後、トリエチルアミン30.6g (0.3mol) を10~20℃で滴下した後、室温で3時間、40~60℃で2時間反応させた。冷却した後、反応物を濾過し、水洗、脱水、減圧濃縮して、高粘度黄色液体の目的化合物Cを39.5g (収率93.6%) 得た。

元素分析

* 計算値: P (11.02%)、C (65.39%)、H (4.62%)、O (18.94%)

実測値: P (10.83%)、C (65.58%)、H (4.39%)、O (19.01%)

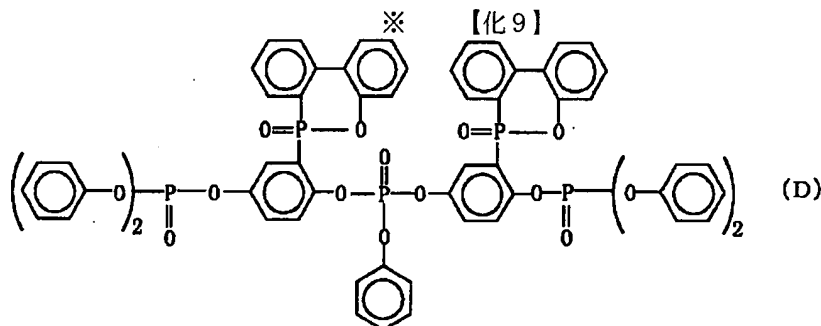
図3にIRチャートを示す。

【0044】実施例4

化合物D (一般式 (1) において、Rが水素原子、mが2、nが0であるリン化合物) の製造

【0045】

【化9】



【0046】実施例1と同様の反応機に、フェノール15.7g (0.167mol)、オキシ塩化リン15.3g (0.1mol) および塩化マグネシウム0.3gを仕込み、80~90℃で1時間、110~120℃で2時間加熱撹拌した。次いで、HCA-HQを21.6g (0.067mol) 加え、少量の窒素ガスを通しながら

140~170℃で4時間加熱撹拌した後、170℃、10Paで1時間減圧処理した。次いで、これを冷却、粉碎水洗、脱水乾燥して、淡黄褐色固体の目的化合物Dを38.8g (収率93%) 得た。

融点=137℃ (n-ブタノールより再結晶)

元素分析

計算値：P (12.40%)、C (63.35%)、H (3.76%)、O (20.40%)

実測値：P (12.38%)、C (63.55%)、H (3.69%)、O (20.51%)

図4にIRチャートを示す。

【0047】実施例5

化合物A、化合物Bおよびトリフェニルホスフェート (TPP) の熱重量分析結果を表1に示す。

【0048】

【表1】

表 1

	熱重量減		
	5%	10%	50%
化合物A	283℃	315℃	420℃
化合物B	261℃	300℃	409℃
TPP	238℃	253℃	293℃

* 【0049】実施例6

エポキシ樹脂 (南亜公司製、NPEL-127) 270 g、硬化剤 (ジシアングリアミド、DICY) 42 g および難燃剤 (化合物A、化合物B、比較化合物RDP (レゾルシンビスジフェニルホスフェート)) の混合物を180℃で3時間硬化させ、厚さ1.2mmの試験片を作製した。この試験片のリン含量およびUL-94の燃焼試験を行った結果を表2に示す。

【0050】

10 【表2】

*
表 2

難燃剤 (g)	A	A	A	B	B	B	RDP
	270	208	156	270	208	156	270
エポキシ樹脂 (g)	270	270	270	270	270	270	270
硬化剤 (g)	42	42	42	42	42	42	42
一次燃焼 (秒)	0	2	3	0	2	3	4
二次燃焼 (秒)	2	6	12	4	7	15	30
UL-94	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-1	燃焼
試験片のリン含量 (%)	5.47	4.72	3.93	5.55	4.79	3.99	5.01

【0051】実施例7

フェノール樹脂 (昭和高分子社製、BRG-556)、硬化剤 (ヘキサメチレンテトラミン) および難燃剤 (化合物A、比較化合物RDP) を120℃で混合した後、160℃で10分間硬化し、厚さ1.2mmの試験片を※30

※作製した。この試験片のリン含量およびUL-94の垂直燃焼試験を行った結果を表3に示す。

【0052】

【表3】

表 3

難燃剤 (g)	A	A	A	RDP	RDP	RDP
	5	2.5	1	5	2.5	1
フェノール樹脂 (g)	5	7.5	9	5	7.5	9
硬化剤 (g)	0.5	0.75	0.9	0.5	0.75	0.9
一次燃焼 (秒)	0	0	0	0	1	2
二次燃焼 (秒)	0	0	3	3	8	10
UL-94	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1
試験片のリン含量 (%)	5.62	2.74	1.08	5.05	2.51	0.99

【0053】実施例8

ポリカーボネート樹脂および難燃剤 (化合物A、化合物B、比較化合物RDP) を溶融混練した後、厚さ1.2mmの試験片を作製した。この試験片のリン含量および

40 UL-94の垂直燃焼試験を行った結果を表4に示す。

【0054】

【表4】

表 4

難燃剤 (g)	A 3	A 4.5	B 3	B 4.5	RDP 3	RDP 4.5
ポリカーボネート樹脂 (g)	27	25.5	27	25.5	27	25.5
一次燃焼 (秒)	0	0	0	0	0	0
二次燃焼 (秒)	7	4	8	5	23	7
UL-94	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0
試験片のリン含量 (%)	1.18	1.77	1.20	1.80	1.08	1.62

【0055】実施例9

ポリカーボネート樹脂 (PC)、ABS樹脂および難燃剤 (化合物A、化合物B、比較化合物RDP) を250℃で混練した後、厚さ1.2mmの試験片を作製した。この試験片についてUL-94の垂直燃焼試験を行った結果を表5に示す。

【0056】

【表5】

表 5

難燃剤 (g)	A 10	B 10	RDP 10
PC (g)	70	70	70
ABS (g)	30	30	30
一次燃焼 (秒)	3.2	5.4	7.1
二次燃焼 (秒)	10.4	12.1	18.6
液滴	無	無	有
UL-94	V-1	V-1	V-2

【0057】実施例10

変性PPE樹脂 (HIPS/PPE=74/26) および難燃剤 (化合物A、化合物B、比較化合物TPP (トリフェニルホスフェート)) を230℃で混練した後、厚さ1.2mmの試験片を作製した。この試験片についてUL-94の垂直燃焼試験を行った結果を表6に示す。

【0058】

【表6】

表 6

難燃剤 (g)	A 18	B 18	TPP 18
変性PPE (g)	100	100	100
一次燃焼 (秒)	3.3	5.1	10.5
二次燃焼 (秒)	6.8	8.5	25.7
液滴	無	無	有
MFR (g/10min)	5.5	6.2	9.1
UL-94	V-0	V-0	V-2

MFR: メルトフローレート

【0059】実施例11

スチレン75重量%とアクリロニトリル25重量%よりなるスチレン-アクリロニトリル (SAN) 樹脂75gに難燃剤 (化合物D、比較化合物TPP) 25gを加えたものを230℃で混練した後、長さ100mm、幅6.5mm、厚さ3.0mmの試験片を作製した。この試験片についてJIS-K7201 (Oxygen Index法) により燃焼試験を行った。難燃剤として化合物Dを用いた場合のOI (酸素指数) は29.5であり、難燃剤としてTPPを用いた場合のOIは24.1であった。これにより、化合物Dが優れた難燃効果を有することがわかる。

【0060】

【発明の効果】本発明のリン化合物は、樹脂に配合する場合にブリードが少なく、優れた難燃効果と熱安定性を有する。

【図面の簡単な説明】

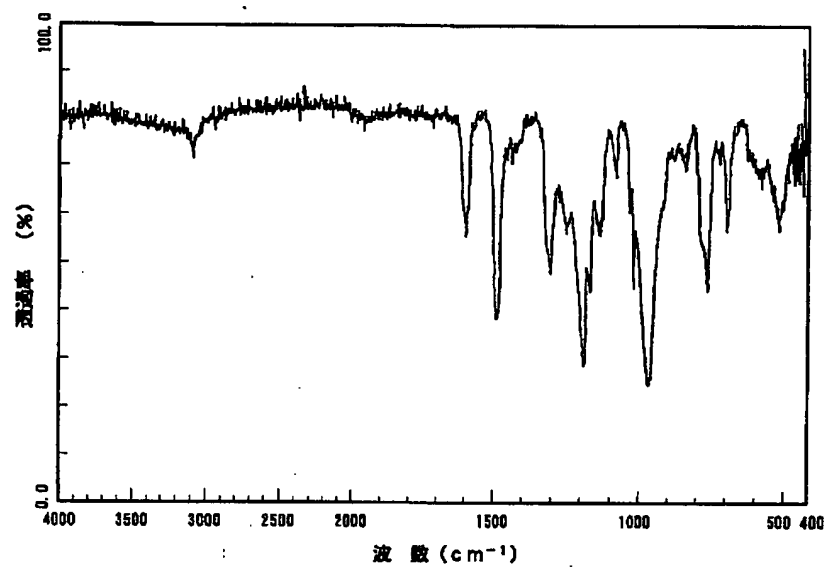
【図1】実施例1で得られた化合物AのIRチャートである。

【図2】実施例2で得られた化合物BのIRチャートである。

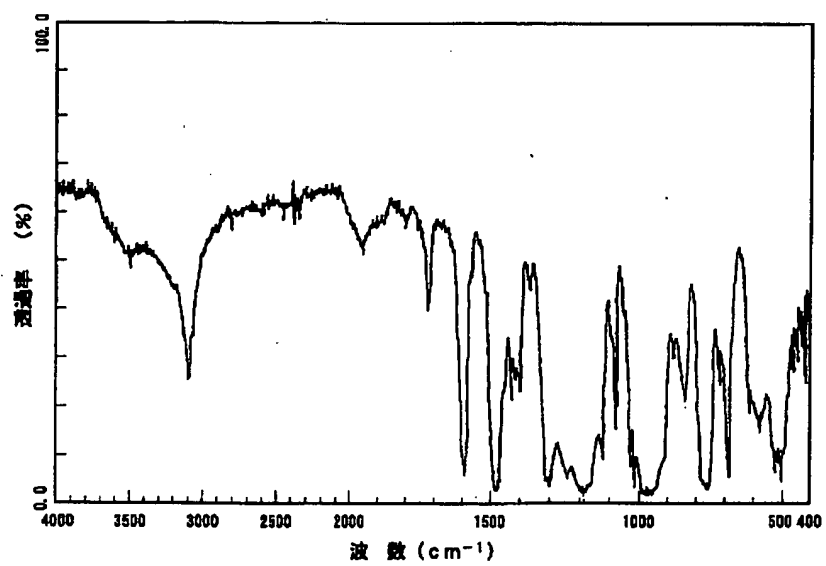
【図3】実施例3で得られた化合物CのIRチャートである。

【図4】実施例4で得られた化合物DのIRチャートである。

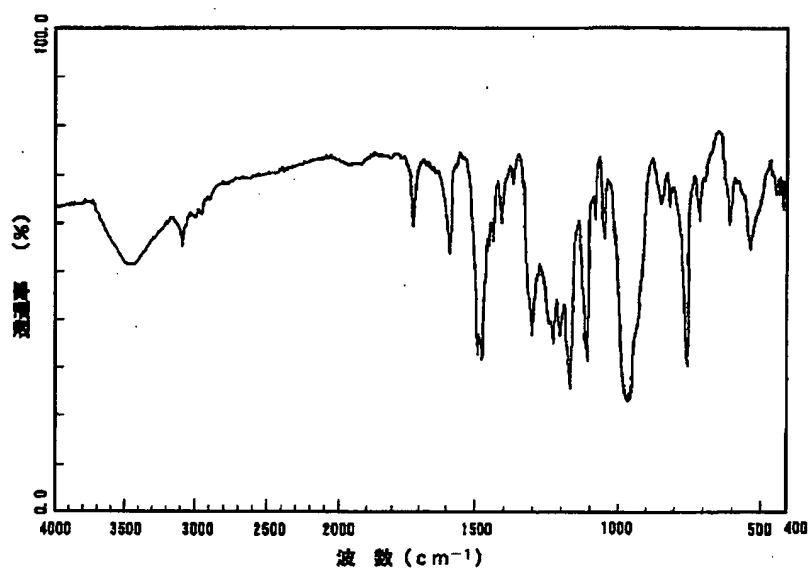
【図1】



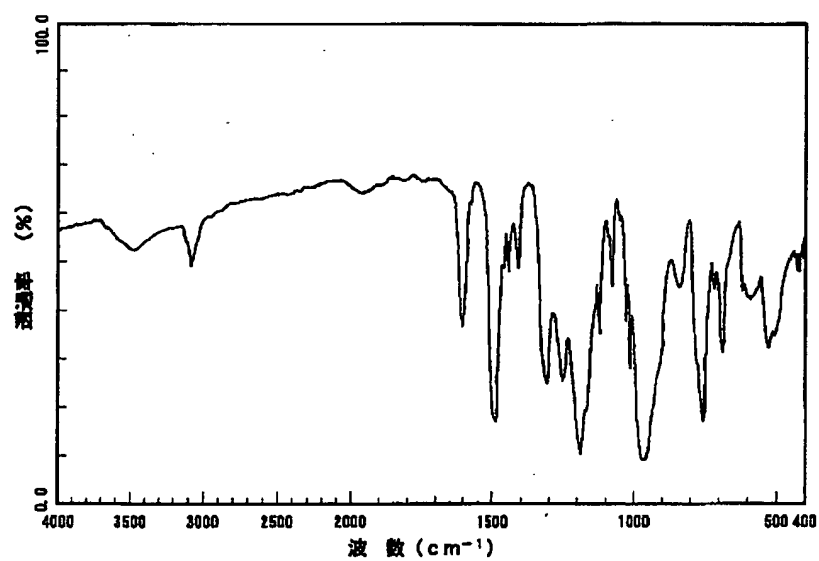
【図2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C 09 K 21/12
21/14

識別記号

F I

C 09 K 21/12
21/14

テーマコード (参考)

Fターム(参考) 4H028 AA35 AA46 BA06
4H050 AB80 BA51 BA92 BB11 BB12
BC10 WA15 WA23
4J002 BB031 BB121 BC031 BC041
BC061 BG041 BG051 BG061
BL011 BN141 BN151 CD001
CE001 CF061 CF071 CF081
CG001 CH071 CK021 CL001
CQ012 EW136 FD130 FD132
FD136
4J030 CA01 CB31 CD03 CD04 CD11
CG22